

# OD OSCILOGRAFICKÉ POLAROGRAFIE STŘÍDAVÝM PROUDEM K CHRONOPOTENCIOMETRICKÉ ROZPOUŠTĚCÍ ANALÝZE

ROBERT KALVODA

Ústav fyzikální chemie J. Heyrovského, Akademie věd České republiky, Dolejškova 3, 182 23 Praha 8

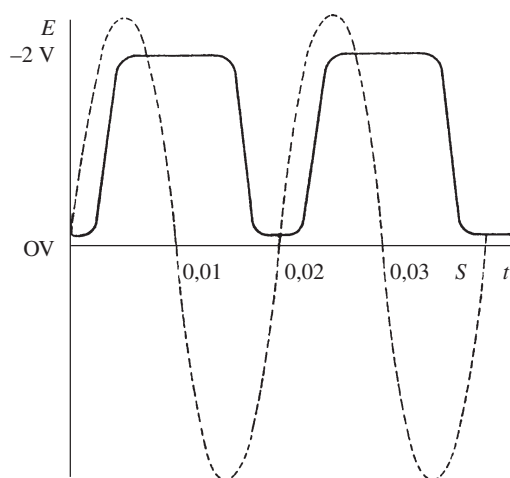
Došlo dne 6.VI.2001

Klíčová slova: oscilopolarografie, chronopotenciometrie

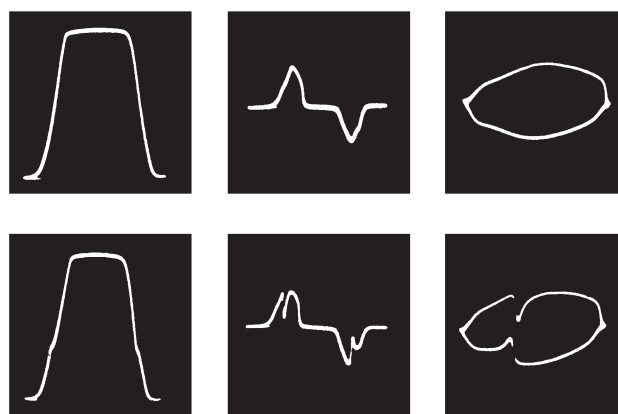
V elektroanalytické chemii jsou pro svoji citlivost hojně používány metody pracující s předchozím elektrolytickým nebo adsorpčním nahromaděním stanovované látky na povrchu elektrody s následným rozpouštěním takto vzniklého amalgámu nebo depositu. K měření elektrického signálu během rozpouštěcího procesu se vedle voltametrie používá také chronopotenciometrie, při níž se sledují časové změny potenciálu (nebo odvozené funkce) měrné elektrody v závislosti na koncentraci analyzované látky: nejčastěji je při této druhé metodě sledován průběh  $dt/dE$  proti  $E$ , a to jak při rozpouštěcí chronopotenciometrii anodické, tak i adsorpční. Křivky znázorňující tuto závislost jsou tvarově podobné křivkám zaznamenaným pulzními metodami ve voltametrii, a to zejména píkem na ose potenciálové, jehož výška je funkcí koncentrace analytu. V souvislosti s těmito chronopotenciometrickými postupy budíž uvedena škola S. Bruckensteina, D. Jagnera a Wenrui Jina – podle monografie J. Wang<sup>1</sup>. O voltametrických metodách pojednává např. spis<sup>2</sup>.

Určitým předchůdcem zejména chronopotenciometrických metod je bezesporu tzv. oscilografická polarografie střídavým proudem zavedená Heyrovským\* (cit.<sup>3</sup>). Od první publikace J. Heyrovského<sup>3</sup> popisující „oscilografickou polarografii“ uplynulo šedesát let (viz příloha), proto si tuto metodu poněkud ve vzpomínkách připomeneme. Profesor Heyrovský se tehdy snažil polarizací rtuťové kapkové elektrody střídavým proudem o kmitočtu 50 Hz obohatit poznatky klasické polarografie studiem reverzibility a kinetiky elektrodových dějů a vůbec studiem rychle probíhajících dějů. Původně sledoval při této metodě změny potenciálu elektrody v závislosti na čase, tedy průběh  $E = f(t)$  (viz dnes již historický obr. 1). Mezní potenciály, mezi kterými na těchto křivkách dochází k rychlým potenciálovým změnám, jsou určeny elektrodovým dějem, kterého se zúčastňuje kation a anion základního elektrolytu. Je-li v roztoku nějaký depolarizátor, který mezi těmito mezními potenciály podléhá redukci (či oxidaci na sestupné větvi křivky), spotřebuje se část proudu k tomuto ději – teprve po vyčerpání depolarizátoru na povrchu elektrody se elektroda nabíjí na zápornější (při oxidaci na kladnější) potenciálové hodnoty (obr. 2). Zmíněné oscilopolarografické depolarizační efekty v podobě prodlev (označujících přechodový čas) nejsou

hlavně při koncentracích nižších než  $10^{-3}$  mol.l<sup>-1</sup> dobře patrné, proto byla navržena derivace průběhu  $E = f(t)$ . Při galvanostatické polarizaci platí, že součet obou proudů procházejících elektrodou, tj. proudu nabíjecího a proudu elektrolytického, je roven celkovému vnucenému proudu, což znamená, že při depolarizaci elektrolytický proud vzrůstá na úkor nabíjecího proudu; to se projeví zářezem na křivce  $dE/dt = f(t)$ . Pro účely praxe byl posléze na návrh A. Ševčíka zaveden výhodnější průběh křivky  $dE/dt = f(E)$ . Jednotlivé typy zmíněných křivek jsou znázorněny na obr. 2 spolu s křivkami zaznamenanými po přidávku depolarizátoru do základního elektrolytu. Matematické zpracování problematiky polarizace elektrody střída-

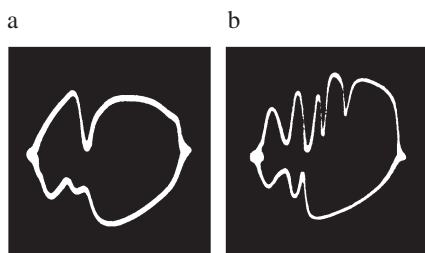


Obr. 1. Schematické naznačení vzniku křivky  $E = f(t)$  při polarizaci rtuťové elektrody střídavým průběhem (průběh střídavého proudu čárkované)<sup>3</sup>



Obr. 2. Oscilogramy funkcí  $E = f(t)$ ,  $dE/dt = f(t)$  a  $dE/dt = f(E)$ ; nahoře křivky 1 M-KOH, dole křivky 1 M-KOH s  $10^{-3}$  M-PbO<sub>2</sub><sup>-</sup> (cit.<sup>8</sup>)

\* je ale nutno připomenout, že metoda oscilografické polarografie střídavým proudem by se podle terminologie IUPAC měla správně nazývat derivační cyklickou chronopotenciometrií



Obr. 3. Rozdílný vzhled křivek  $dE/dt = f(E)$   $1.10^{-3}$  M nitrobenzenu v 1 M-KOH; a – při použití tryskové rtuťové elektrody, b – při použití rtuťové kapkové elektrody (cit.<sup>8</sup>)

vým proudem, a tedy teoretické základy oscilografické polarografie, podal K. Míčka<sup>4-6</sup>.

Oscilografická metoda dle Heyrovského se znatelnou měrou uplatnila i v chemické analýze, ať již proto, že vedle údajů získaných při katodické polarizaci jsou k dispozici i údaje o polarizaci anodické, nebo též proto, že lze mimo látek podléhajících elektrolytickým dějům sledovat i látky, které tím, že se adsorbují v určitém potenciálovém oboru a mění kapacitu elektrodové dvojvrstvy, ovlivňují typickým způsobem průběh křivky a případně skýtají typické zářezy na křivce. Tato měření, podobně jako sledování tzv. *artefaktů* (takto jsou označovány látky druhotně vzniklé na elektrodě periodickým opakováním katodického a anodického děje během doby trvání jedné kapky rtuťové kapkové elektrody) se vymykají z oboru působnosti klasické polarografie. Příklad křivky takových artefaktů je na obr. 3b. Redukcí nitrobenzenu na rtuťové kapkové elektrodě vzniká řada následných produktů<sup>7</sup> (nitrosobenzen, fenylhydroxylamin, azoxybenzen, azobenzen, hydrazobenzen), projevujících se signály na křivce. Zde budiž připomenuto, že ony tzv. artefakty lze očekávat i v moderní cyklické voltametii na visící rtuťové elektrodě v důsledku neobnovovaného povrchu, zejména potom v případě organických sloučenin. Oscilopolarografická metoda měla dále poskytnout rychlou informaci o chování zkoumané látky pro výzkum prováděný klasickou polarografií<sup>8</sup>. Pro praktické použití, zejména rychlou kvalitativní a semikvantitativní analýzu anorganických a organických sloučenin byl zkonstruován přístroj „Polaroskop“, komerčně dodávaný v padesátých a šedesátých letech Závody průmyslové automatizace Praha. Osvědčil se při kontrole různých výrobních procesů, kdy poskytoval prakticky okamžitou informaci o průběhu reakce (příklady jsou uvedeny např. v cit.<sup>9</sup>). Dokonce byl vypracován identifikační systém nejrůznějších léčiv, který bylo možno provádět tímto přístrojem<sup>10</sup>.

Vraťme se však ještě k elektrochemické stopové – či rozpouštěcí – analýze, jejíž předchůdce lze právě ve shora zmíněné metodě nalézt. Podstatné zvětšení signálu bylo totiž možno pozorovat v oscilopolarografii, došlo-li k předchozímu elektrolytickému nahromadění kovu z roztoku do rtuti, např. vhodným nastavením proudových hodnot (zejména tzv. stejnosměrné složky, kterou se měnil poměr katodického a anodického polarizačního proudu) – což také zmiňuje práce<sup>11</sup>, popisující využití portuťového stříbrného drátku coby pracovní elektrody. Reprodukovatelné a v praxi použitelné výsledky byly popsány zejména při použití stálé, tzv. kalíškové rtuťové elektrody<sup>12</sup>: Galvanostatickou polarizací stejnosměrným

proudem byla elektroda nejprve polarizována (v kyselých roztocích) na potenciál vylučování vodíku, které navíc zajišťovalo účinnou konvekci. Za přítomnosti iontů těžkých kovů v roztoku dochází na elektrodě k jejich redukci a vytvoření příslušné amalgámy. Přepnutím elektrody do režimu polarizace střídavým proudem dochází posléze k rozpouštění této amalgámy a postupnému snižování pozorovaného signálu. Toto byl vlastně ve své podstatě „anodický stripping“ sledovaný cestou chronopotenciometrickou.

Podobně adsorpční nahromadování, ať již anorganických či organických látek bylo rovněž pozorováno a využíváno již v oscilopolarografii se rtuťovou kapající elektrodou, zejména byla-li tato polarizována střídavým proudem několik vteřin po jejím mechanickém odtržení: během tohoto „klidového údobí“, kdy byla elektroda vlastně udržována na potenciálu „rozpojeného obvodu“ docházelo k onomu adsorpčnímu nahromadění<sup>13,14</sup>, které se následně projevilo zvětšeným signálem  $dE/dt$ . Později byla metoda ještě zdokonalena vřazením několik sekund trvajících polarizačních konstantním potenciálem (odpovídajícímu maximu adsorpce) během klidového údobí<sup>15</sup>. Zcela logicky pak následovalo použití visící rtuťové elektrody nebo jiné elektrody o stálém povrchu. Tuto metodu bychom dnes zařadili do adsorpční rozpouštěcí chronopotenciometrie.

I tyto stopové analýzy založené na akumulaci sledované látky na elektrodě bylo možno velmi rychle provádět s již zmíněným přístrojem Polaroskop. Tolik budiž uvedeno pro rychlou informaci o této metodě. Bližší lze pak nalézt v cit.<sup>8</sup>.

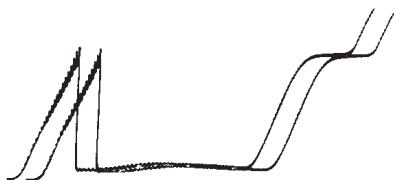
V současné elektroanalytické chemii jsou tedy používány následující metody založené na akumulaci analytu na elektrodě: při elektrolytické akumulaci se jedná o katodickou nebo mnohem častěji používanou anodickou rozpouštěcí voltometrii (CSV, ASV) nebo chronopotenciometrii (CSCHP, ASCHP), při adsorpční akumulaci je to potom adsorpční rozpouštěcí voltetrie (AdSV) nebo chronopotenciometrie (AdSCHP). Obě metody, jak voltametrická tak chronopotenciometrická, jsou víceméně ekvivalentní. Nicméně transformace chronopotenciometrického přechodového času do funkce  $dI/dE$  v  $E$  skýtá určité výhody oproti voltometrii zejména v oblasti citlivosti, což je způsobeno v ASCHP menším ovlivněním průběhu měřeného signálu povrchově aktivními látkami přítomnými v roztoku coby znečištění a v neposlední řadě i víceméně přímkovým průběhem křivky základního elektrolytu, nekopírující křivku závislosti diferenciální kapacity na potenciálu, jak tomu je u pulzních voltametrických metod, kde měřený signál je funkcí nejen koncentrace, ale také funkcí diferenciální kapacity elektrodové dvojvrstvy jevící právě onu citlivost na povrchově aktivní látky. Navíc je průběh této voltametrické křivky ovlivněn velkými změnami diferenciální kapacity při mezních pozitivních a negativních hodnotách potenciálu, z čehož mohou vyplynout komplikace při měření proudového signálu. V chronopotenciometrii lze také docílit větší selektivity či rozšíření potenciálového rozsahu směrem k záporným potenciálům<sup>16</sup>, na který lze elektrodu polarizovat v důsledku většího přepětí vodíku obnášející zhruba 150 mV, způsobeného patrně pomalou molalizací vodíku při rychlých změnách potenciálu elektrody při galvanostatických metodách v porovnání s metodami potenciostatickými. V citované práci<sup>16</sup> je též na obr. 1 porovnán průběh rozpouštěcí křivky zaznamenaný metodou diferenční pulsní voltetrie a metodou chronopotenciometrickou (sledováním průběhu  $dI/dE$  proti  $E$ ). K výhodám chronopotenciometrie přistupují také některé aparaturní

J. Heyrovský:

## Použití oscilografu v polarografii.

(Předneseno na schůzi České společnosti chemické dne 25. dubna 1941.)

V polarografii, v níž zaznamenáváme křivky intenzity proudu a napětí při elektrolyse se rtuťovou kapkovou elektrodou, záleží daleko více než při jiné elektrolyse na době kyvu galvanometru, neboť pozorujeme proud měnící se podle rytmu odkapávání rtuť. Po odkápnutí jest povrch elektrody nejmenší, odpor největší a intenzita proudu tudíž nejmenší, při maximálním povrchu kapky jest pak intenzita prou-

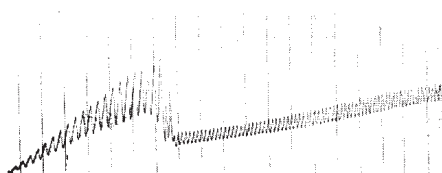


Obr. 1.

Křivka intenzity a napětí roztoku 0,001 n KCl obdržená (dvojnásobně) s galvanometrem o době kyvu 4,5 sec.

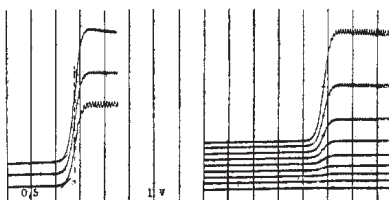
kalia při potenciálu  $-2,0$  V (od 1 n-kalomelové elektrody).

Zpomalujeme-li kapání rtuť, objevují se oscilace zřetelněji (obr. 2). Na polarogramu vidíme polarografickou vlnu kadmia, jež je charakterisována konstantním potenciálem „půlvlny“ ( $-0,63$  V). Pozorujeme, že během vzrůstu vlny jest potenciál při vzrůstající elektromotorické síle téměř konstantní, naproti tomu



Obr. 3.

Polarografická křivka vyvařené vody se stopou kyslíku, obdržená s galvanometrem o době kyvu 1,7 sec.



Obr. 2.

Polarografická vlna zředěných roztoků  $\text{CdCl}_2$  obdržená s galvanometrem o době kyvu 4,5 sec.; vlevo při různých rychlostech kapání rtuť.

du největší. Proto zaznamenává galvanometr, podle své doby kyvu, větší nebo menší oscilace na křivkách. Podle účelu, k němuž polarografických měření používáme, volíme zreátkové galvanometry o kratší nebo delší době kyvu. Tak k účelům analytickým hledíme co možná zmenšit oscilace, aby se obdržela hladká křivka udávající střední proud (obr. 1). Takový galvanometr má dobu kyvu asi 4 až 5 vteřin. Polarogram znázorňuje závislost intenzity na napětí při elektrolyse roztoku 0,001 n-KCl na vzduchu. Maximum je způsobeno adsorpcí redukcujícího se kyslíku vzdušného v nehomogenním elektrickém poli, jež vzniká při odkápnutí kapky, a polarografická vlna je způsobena vylučováním

versibility příslušných elektrodových pochodů, na př. u cínu dvojmocného a u chinhydronu. U iontů  $\text{Sn}^{II}$  pozorujeme na katodické fázi jen redukci a na anodické jen oxydaci; zpětné pochody těchto reakcí jsou irreversibilní. Z louhu se vylučuje reversibilně olovo, zinek však se



Obr. 16.

Oscilografické spektrum katodické fáze amoniakálního roztoku 0,001 n  $\text{CdCl}_2$ .

za  $\frac{1}{50}$  vteřiny vůbec nevyloučí, ačkoliv na obyčejných polarogramech je jeho vylučování na

### Obr. 4. Faksimile upravené první stránky práce J. Heyrovského<sup>3</sup>

aspekty<sup>17</sup>. Pokud se pak týká rychlosti obou metod, může být tento efekt vzhledem k času nutnému k přípravě vzorku více-méně zanedbatelný. Jistého, někdy ovšem sporného urychlení přípravy vzorku před měřením, lze v chronopotenciometrii docílit vynecháním procesu odstraňování kyslíku z roztoku (ostatně totéž platí pro voltometrii při použití mikroelektrod). Při práci v nepufrovaných neutrálních základních roztocích však nutno počítat s nepříznivým efektem alkalizace povrchu elektrody v důsledku vzniku  $\text{OH}^-$  iontů redukcí kyslíku.

Z uvedeného vyplývá, že chronopotenciometrická metoda je často pro sériové analýzy výhodnější než metoda voltametrická, což je také patrné z počtu výrobců uvádějících na trh potenciometrické stripping analyzátoři, a to často se senzory pro jednorázová použití. Budiž ale uvedeno, že nejnovější typ analyzátoru stop olova v krvi fy ESA (Chelmsford MA, USA) používající senzory na jednorázové použití pracuje na principu anodické rozpouštěcí voltetrie (detaily a srovnání s AAS viz cit.<sup>18</sup>). Je tedy každopádně doporučitelné mít k dispozici

přístroj umožňující použití obou metod, jak voltametrických (případně i polarografických), tak i chronopotenciometrických (např. fy Polaro-Sensors, Praha), aby bylo možno zvolit metodu optimální<sup>19</sup>.

#### A poznámka závěrem

Při přípravě tohoto rukopisu se autor nemůže ubránit dojmu, že již „zapomenutá“ metoda oscilografické polarografie střídavým proudem patrně předběhla svou dobu, o čemž ostatně svědčí i současné práce čínských autorů<sup>20</sup>, kteří metodu neustále modifikují se snahou ji tím „oživit“. Navíc může být tato metoda stále inspirativní pro aplikace polarografie/voltametrie či chronopotenciometrie v analytické chemii.

#### LITERATURA

1. Wang J.: *Analytical Electrochemistry*. Wiley-VCH, New York 1994.
2. Vydra F., Štulík K., Juláková E.: *Electrochemical Stripping Analysis*. E. Horwood, Chichester 1976.
3. Heyrovský J.: Chem. Listy 35, 155 (1941).
4. Micka K.: Z. Phys. Chem. 206, 345 (1957).
5. Heyrovský M., Micka K., v knize: *Electroanalytical Chemistry* (Bard A. J., ed.), str. 193. Marcel Dekker, New York 1967.
6. Heyrovský J., Kalvoda R.: *Oszillographische Polarographie mit Wechselstrom*. Akademie-Verlag, Berlin 1960.
7. Volke J.: Chem. Zvesti 14, 807 (1960).
8. Kalvoda R.: *Technika oscilopolarografických měření*. SNTL, Praha 1963.
9. Kalvoda R.: *Techniques of Oscillographic Polarography*. Elsevier, Amsterdam 1965.
10. Faith L., Dušinský G.: *Identifikácia liečiv a jedov*. Osveťa, Martin 1975.
11. Papoušek D.: Chem. Listy 48, 1251 (1954).
12. Kalvoda R.: Chem. Listy 51, 696 (1957).
13. Kalvoda R., Macků J.: Chem. Listy 49, 1565 (1955).
14. Kalvoda R.: Chem. Listy 49, 1631 (1955).
15. Kalvoda R., Budnikov G.: Collect. Czech. Chem. Commun. 28, 838 (1963).
16. Tomschik M., Havran L., Paleček E., Heyrovský M.: *Electroanalysis* 12, 274 (2000).
17. Štastný M., Lepší P.: Rev. Sci. Instrum. 70, 3439 (1999).
18. Shannon M., Rifai R.: Amb. Child Health 3, 249 (1997).
19. Kalvoda R.: *Electroanalysis* 12, 1207 (2000).
20. Shuping B., Sidan D., Hong Gao : J. Electroanal. Chem. 390, 1 (1995).

**R. Kalvoda** (*J. Heyrovský Institute of Physical Chemistry, Academy of Sciences of the Czech Republic, Prague*): **From AC Oscillographic Polarography to Chronopotentiometric Stripping Analysis**

AC oscillographic polarography according to Heyrovský, which started 60 years ago, can be considered as a forerunner of contemporary voltammetric and chronopotentiometric stripping methods, especially in solution analysis.